

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—58605

⑤ Int. Cl.³
A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号
7432—4C

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 化粧持続性の良い化粧料

1 ポーラ化成工業株式会社横浜
研究所内

⑯ 特 願 昭55—134036

⑰ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)9月25日

静岡県弥生町648番地

⑲ 発 明 者 高塚勇

⑳ 代 理 人 弁理士 加藤朝道

横浜市神奈川区高島台27番地の

明 細 書

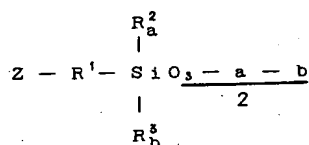
1. 発明の名称

化粧持続性の良い化粧料

2. 特許請求の範囲

1. アミノ基含有オルガノポリシロキサンの少なくとも一種および有機酸の少なくとも一種を含有することを特徴とする化粧持続性の良い化粧料。

2. アミノ基含有オルガノポリシロキサンが、一般単位式



で示されるシロキサン単位を有するアミノ基含有オルガノポリシロキサンである特許請求の範囲第1項記載の化粧料、ただし、式中、Zは $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^4$ 、 $-\text{NH}_2$ または $-\text{OR}^4$ 、 R^1 および R^4 は二価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基、および R^3 は水酸基またはアルコキシ

基を、それぞれ表わし、aおよびbは、それぞれ0、1または2であり、aとbの和は0、1または2である。

3. アミノ基含有オルガノポリシロキサンが、30℃で液状を呈しているものである特許請求の範囲第1項記載の化粧料。
4. 有機酸が二塩基酸である特許請求の範囲第1項記載の化粧料。
5. 有機酸が酸性アミノ酸である特許請求の範囲第1項記載の化粧料。
6. 有機酸が、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、酒石酸、クエン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ケイ皮酸およびウロガニン酸より成る群より選択される有機酸である特許請求の範囲第1項記載の化粧料。
7. 均一水溶液の状態にある特許請求の範囲第1項記載の化粧料。
8. 乳化状態にある特許請求の範囲第1項記載

の化粧料。

9. そのpH直が5～9である特許請求の範囲第1項記載の化粧料。

10. アミノ基含有オルガノポリシロキサン含量が1～50重量%である特許請求の範囲第1項記載の化粧料。

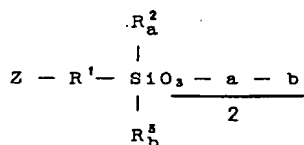
3. 発明の詳細な説明

本発明は、化粧持続性の良い新規化粧料に関する。

従来の化粧品は、夏期の発汗、気温上昇、顔面の動き、手による摩擦、水泳等による化粧くずれをおとし（特開昭53-116280号および特公昭47-20635号公報参照）、また、日焼け防止を目的とした化粧料ではそのために皮膚上から紫外線吸収剤の同時脱落をおとし、日焼け防止効果が急速に低下してしまう。さらに、乳化系化粧料の大部分は使用時の顔のつつばり等の異和感があり（特開昭54-37837号、特公昭53-27344号、特開昭54-151139号および特開昭53-94041号公報参照）、一方、油系化粧料の

なく、さつぱりとした清涼感を感じながら使用でき、さらに希望するとき通常の洗顔料によつて容易に化粧落しのできることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明に使用するアミノ基含有オルガノポリシロキサンは公知のものを採用できるが、例えば一般単位式



で示されるシロキサン単位を有するアミノ基含有オルガノポリシロキサンである。ただし、式中、Zは $-NH_2$ 、 $-NHR^4$ 、 $-NH_2$ または $-OR^4$ 、 R^1 および R^4 は二価炭化水素基、 R^2 は一価炭化水素基、および R^3 は水酸基またはアルコキシ基を、それぞれ表わす。aおよびbは、それぞれ0、1または2であり、aとbの和は0、1または2である。そのシロキサン構造中に前記式で示されるシロキサン単位を少なくとも1個有するもの

大部分は清涼感がなく温感を感じ感触が悪い（特開昭54-28832号、特開昭55-7267号、特開昭55-20737、特開昭55-20734号、および特開昭51-151339号参照）。

使用時に異和感がなく、感触が良く、化粧くずれを起さず、不要のときは洗顔料によつて容易に落せるといった性質をすべて持ち併せた化粧料は未だ開発されておらず、その開発が望まれている。

本発明者は、上記の好ましい性質を持ち併せた化粧料を開発すべく鋭意研究を行つた結果、化粧料において、アミノ基含有オルガノポリシロキサンの少なくとも一種および有機酸の少なくとも一種を含有するものが、化粧持続性の良いこと、すなわち人体の皮膚、毛髪、爪等に対する親和付着力が著しく良好で、耐水性に優れ、汗、涙、皮脂等分泌物による化粧くずれ、雨、雪、海水、水道水等水分との接触による化粧くずれ、手、衣類等による物理的摩擦による化粧くずれを起さず、かつ温感、つつばり感等の異和感が

であればよく、他のシロキサン単位については特に制限はない。

前記二価炭化水素基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等のアルキレン基が示される。また、前記一価炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、イソプロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基が示される。前記アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基が示される。

他のシロキサン単位の例として、ジメチルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位およびジメチルエトキシシロキサン単位が示される。

また、線状構造、分岐鎖状構造または環状構造のいずれのものも使用することができ、それらについてシロキサン重合度の範囲はとくに制限されない。ただし、30℃で液状を呈するもの

でなければならない。

本発明に使用する有機酸は二塩基酸および酸性アミノ酸が好ましく、その例としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、酒石酸、クエン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ケイ皮酸およびウロガニン酸が示される。

本発明に使用する前記二成分は公知の処方化粧料、例えば基礎化粧料、メイクアップ化粧料、毛髪化粧料およびその他の化粧料に所要量、ただし1～50重量%配合することによつて、本発明の化粧料が得られる。

本発明の化粧料には、必要に応じて界面活性剤、炭化水素や脂肪酸エステル等の油分加水分解蛋白質、ラノリン、脂質、ビタミン類、香料、色素、殺菌剤、ハイドロトロブ等の従来用いられている成分を配合することができる。

本発明の化粧料はそのpH値5～9が好ましく、乳化状態にある方が好ましいが、均一水溶液で

使用することもする。但し、頭髮化粧料のリンス等、特別の目的においては上記pH値外においても使用可能である。

本発明の化粧料の特長は下記のとおりである。

- (1) 毛髪、皮膚や爪に対する耐久性特に親和付着力良好であり、付着量も多い。
- (2) 乳化安定性および分散安定性に優れる。
- (3) 使用時に異和感がなく、さつぱりとし、しつとりしたみずみずしい感触である。
- (4) 耐水性、耐摩擦性等耐久性にすぐれ、化粧持続性が良い。
- (5) 特に毛髪に対しつやを向上させる。
- (6) 通常の洗顔料によつて容易に化粧をおとせる。

- (7) 液状～高粘性まで幅広い性状の化粧料を提供できる。

[油中水型乳化組成物の粘度特性を示す実験]

アミノ変性シリコンオイル(信越化学(株)商品「KF-369」)20部を80℃に加熱し、これに80℃に加熱した下記各種濃度を有するクエン

酸水溶液80部を加えホモミキサーで2分間攪拌乳化した後、手攪拌で水道水中30℃まで冷却した。20℃恒温室に放置後、B型粘度計で粘度を測定した。結果を次表に示した。

| クエン酸水溶液 濃度g/800ml水 | 乳化生成物 | |
|-----------------------|-------|-------|
| | pH値 | 粘度指標* |
| 0 | 10.6 | 13 |
| 0.15 | 9.5 | 10 |
| 0.30 | 9.0 | 16 |
| 0.45 | 8.7 | 23 |
| 0.60 | 8.5 | 29 |
| 0.75 | 8.2 | 42 |
| 0.90 | 8.0 | 58 |
| 1.05 | 7.6 | 100 |

* クエン酸水溶液濃度1.05g/800ml水のときの値を100としたときの値

以上の結果、油中水型乳化組成物の粘弾性はアミノ基含有オルガノポリシロキサンのアミン当量と有機酸濃度に左右され粘度の低い乳化組成物から高粘でダイラタント流動を示す乳化組

成物まで幅広く得ることができる。粘度はクエン酸の濃度すなわち組成物のpH値に対して対数的に変化している。なお、前記クエン酸濃度1.05～2.1での絶対粘度は50～100万c.s.である。

次に、「KF-369」15部、環状ジメチルポリシロキサン(4量体(株)製「シリコンDC-344」)30部、および下記各種濃度を有するクエン酸水溶液を用い前記同様の方法で調製した乳化組成物の粘度を測定した。

| クエン酸水溶液 濃度g/800ml水 | 乳化組成物 | |
|-----------------------|-------|--------------|
| | pH値 | 粘度 (c.p.) |
| 0 | 10.6 | 185 |
| 0.2 | 9.5 | 155 |
| 0.4 | 9.0 | 235 |
| 0.6 | 8.7 | 350 |
| 0.8 | 8.4 | 675 |
| 1.0 | 8.2 | 2560 |
| 1.2 | 8.0 | 16800 |
| 1.4 | 7.5 | * |
| 1.6 | 7.0 | * |
| 1.8 | 6.2 | * |
| 2.1 | 5.0 | * |

* スケールアウト、ダイラタント流動を示す

pH 8 付近では対数的に粘り上昇するが、7 付近より低い pH 値では急激な粘度上昇と顕著なダイラタント流動特性を示すことがわかる。すなわち、本発明で使用する二成分の水溶液により、液状のものから、高粘性の乳液まで幅広い性状の化粧料が得られる。

次に、アミノ基含有オルガノポリシロキサンとクエン酸水溶液で調製した油中水型乳化組成物の皮膚上での温度降下の実験を行つた。

下記試料 0.1 g を前腕屈側部に取り指先に約 2 mm φ のセンサーを固定し、肌上で試料を指先で往復延展させたときの皮膚表面温度変化を温度電圧変換器を通して記録計で描画させた。結果を第 1 図に示した。図中記号は次の試料を表わす。

(第 11 頁以下余白)

ハ：後述実施例 2 においてクエン酸量 1.0 部用いて調製した組成物（本発明品）

ニ：前記東レ（株）製「シリコン DC-344」のみ塗布

ホ：水のみ塗布

水のみと本発明品とでは皮膚への濡れが異なり、水の場合皮膚上で付着濡れを示すので厚いむらの部分が残る蒸発が遅くなるのに対し、本発明品では浸漬濡れを示すので容易に均一に薄くなり蒸発が促進される濡れの違いによるもので、この両者の違いを鑑みると両者はほぼ同一の冷覚効果を持つとみなされる。この効果は、例えば公知の低重合ジメチルシロキサン配合のもの（特開昭 51-151339 号公報参照）と比べてはるかに優れたものと言える。

次に、本発明品について耐久性試験を行つた。

5 cm × 5 cm 黒色ゴム板上に試料 0.2 g を薄く均一にのばした。5 分間室温に放置し揮発分を飛散させた後、色差計で測色した。次いで、これを流水中指で塗布面を軽く 50 回摺動させた後、

イ：試料なし、

ロ：特開昭 53-142542 の実施例 1

〔オイルケーキ（クリームカラー）〕

| | |
|----------------------------------|---------|
| カルナバワックス | 3.5 重量% |
| 木ロウ | 2.1 |
| カカオ脂 | 6.0 |
| ミリスチン酸イソプロピル | 7.0 |
| 液状ラノリン | 6.0 |
| 環状ポリジメチルシロキサン | 15.0 |
| (B. P. = 178℃粘度 2508C. S. / 25℃) | |
| 白色ワセリン | 12.1 |
| 酸化防止剤 | 0.1 |
| 防腐剤 | 0.2 |
| POE(4)ラウリルエーテル | 2.0 |
| リン酸ナトリウム | |
| 二酸化チタン | 18.0 |
| タルク | 13.0 |
| カオリン | 13.0 |
| 色素 | 2.0 |

上記配合により均一に混練して得た。

濾紙をあてて水分を取り 5 分間室温放置後再び測色した。続いて、これを家庭用洗浄剤、花王石鹼（株）製品「花王ママローヤル」5%水溶液 1 ml の上に添加し、同様に 50 回指で軽く摺動した。次に流水で洗浄し、濾紙で吸水し風乾し測色した。更に、通常の乳化洗顔料 0.2 g をこの上にとり、軽く 50 回指で摺動させた後、ティッシュペーパーでふきとり測色した。最後に、5%石けん液 1 ml をこの上におとし 50 回摺動し、流水洗浄し濾紙吸水、風乾後測色した。測色した L、a、b 値からエフ スコフィールド (F. Scofield) 白色度を計算し耐久性を求めた。結果を次表に示した。

| 測色時 | 白 色 度 | | |
|---------------|-------|------|------|
| | 試料 1 | 試料 2 | 試料 3 |
| 黒色ゴム板 | 19 | 19 | 19 |
| 塗布後 5 分風乾 | 79 | 79 | 79 |
| 流水中 50 回摺動 | 25 | 21 | 78 |
| 5%洗浄剤 50 回摺動 | 19 | 19 | 70 |
| クレンジング 50 回摺動 | 19 | 19 | 21 |
| 5%石けん液 50 回摺動 | 19 | 19 | 19 |

以上の結果より通常の化粧料や水によつては、本発明の場合ほとんど影響がなく耐久性が維持され、ふきとりが必要なきときには容易に除去されることがわかる。

本発明は、通常の各種化粧料として使用できる。また、整髪料、ヘアクリーム、ヘアオイル、ヘアケア製品等頭髪化粧料として使用するときは、水や雨に対するセットの保持性、仕上りの柔軟性、あるいは長髪をつやの改善をはかることができる。外用薬を配合したクリームとして使用することもでき、薬効成分の流水を防止でき、薬効の持続を可能とする。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

以下配合は別段の記載ない限り重量比による。

実施例 1 フアンデーション

アミノ基含有オルガノポリシロキサン（信越化学（株）商品「KF-393」）8部、ポリオキシエチレン（6モル）ソルビタン0.5部、マイクロクリスタリンワックス2.7部、ステアリン酸2.7部、環状ジメチルポリシロキサン（4量

| | L | a | b |
|------------|----|----|----|
| 肌の測定値 | 52 | 11 | 14 |
| 塗布後の測色値 | 58 | 9 | 17 |
| 流水50回後の測色値 | 56 | 9 | 16 |
| 洗顔後の測色値 | 53 | 12 | 14 |

実施例 2 アイシャドウ

アミノ基含有オルガノポリシロキサン（信越化学（株）商品「KF-857」）13部、環状ジメチルポリシロキサン25部、顔料17部、水45部、および防腐剤0.2部と香料0.2部を常法により均一に混合し、アイシャドウを製造した。

本製品で化粧すると二重瞼の人でもよれによる偏析がなく初期の化粧感が6時間後でも持続した。眼瞼でのつつぱり感等の異和感は一切感じられなかった。

実施例 3 ケーキファンデーション

混合機で、タルク14部、着色顔料5部、2-エチルヘキサノ酸トリグリセリド2部、アビセリ5部、ケイ酸カルシウム4部、および香料0.3部を混合しながらその80部に、アミノ基含有オ

ルガノポリシロキサン（信越化学（株）商品「KF-393」）39部、顔料1部（二酸化チタン8部、ベンガラ0.2部、黄酸化鉄0.1部、タルク7部）および香料0.2部の混合物を80℃に加熱し、これに、蒸留水31部クエン酸0.6部および防腐剤0.2部の混合物を80℃で加え、ホモミキサーで乳化後冷却し、ファンデーションを製造した。

以上の如くして製造したファンデーションを肌上に塗布した後、流水で50回擦過しても殆んど脱落せず肌上にきれいに付着していた。美容スタッフ10名によつてI.肌へのつき具合、ロ.使用中の異和感、ハ.化粧後のつつぱり感、ニ.肌のなじみ、ホ.化粧もちと、ファンデーションとしての総合性、の以上六項目についてテストした。I～ハについては通常、市販されている乳化ファンデーションと大差なかつたが、ニについては優れていた。ホについては全員が市販品に比べて優れていると答えた。また、本製品の肌色測色機による測定では下記のような結果を得、耐久性がよく、かつ通常の洗顔料で容易に除去できることが理解される。

ルガノポリシロキサン（信越化学（株）商品「KF-383」）10部、精製イソパラフィン（シエル化学（株）製「シエルソル77」）60部、蒸留水30部およびクエン酸0.5部の乳化混合物20部を加えて分散均一化した。混合下加温しイソパラフィンと水を蒸発除去し、粉碎プレスし、ケーキファンデーションを製造した。

本製品により化粧したものは6時間後でも脱落せず、通常の洗顔料で容易に除去できた。

実施例 4 リップステイック

前記「KF-857」5部、マイクロクリスタリンワックス2部、ポリオキシエチレン（6）ソルビタンモノオレート0.5部、環状ジメチルポリシロキサン（4量体）40部、顔料20部、蒸留水30部、クエン酸0.5部、および防腐剤0.3部を常法により混合してリップステイックを製造した。

本製品を肌に塗布し流水中50回擦過後の測色値より耐久性のあることが実証された。また、通常の洗顔料で容易に除去できた。測色値を次

表に示した。

| | L | a | b |
|----------|----|------|-----|
| 肌 | 53 | 12 | 13 |
| 塗布 | 20 | -0.5 | 1 |
| 流水50回擦過 | 21 | 0 | 0.5 |
| 洗顔料50回擦過 | 50 | 11 | 14 |

イソプロピルミリスレート10部、ひまし油63部、マイクロクリスタリンワックス10部、セレンシン5部、カルナバワックス2部、キャンデリラワックス5部、着色料5部、および抗酸化剤0.05部と香料0.2部を混合し、溶解後、その90部に、ポリオキシエチレン(3モル)ひまし油誘導体5部、前記「KF-393」20部、蒸留水74部およびクエン酸の均一混合物10部を加えて分散し、金型成型し、リップスティックを製造した。このリップスティックは通常よりももちがよく、かつ高温(40℃)、低温(5℃)での繰返し促進テストでも油分の表面への分離はみられなかつた。

実施例6 ハンドクリーム

間流水中で激しく振盪させた。風乾し、再び紫外部分光曲線を測定したところ曲線は80%以上の同一性を示し日焼け防止剤の持続効果があることが認められた。

実施例8 アンダーメークアップローション

前記「KF-857」5部、ポリオキシエチレン(10モル)ノニルフュニルフエニルエーテル3部、蒸留水92部、およびクエン酸0.5部、防腐剤0.2部、香料0.1部を常法により混合し、アンダーメークアップローションを下地として塗布後、通常の乳化タイプのファンデーションを塗布したところ、流水中で脱落してしまつたが粉体のファンデーションでは殆んど脱落せず、下地ローション化粧持続亢進効果が認められた。

実施例9 ヘアークリーム

前記「KF-369」12部、メチルフエニルポリシロキサン3部、グリセリルモノステアレート2部、POE(6モル)ソルビタンモノオレート0.5部、環状ジメチルポリシロキサン(5量体)28部、シリカ1部、蒸留水54部、クエン酸0.8

前記「KF-393」10部、「KF-383」混合物10部、環状ジメチルポリシロキサン25部、スクワラン5部、ラノリン3部、マイクロクリスタリンワックス2部、蒸留水45部、プロピレングリコール5部およびクエン酸0.8部、防腐剤0.2部を常法により混合し、ハンドクリームを製造した。

本製品を手にて塗布すると肌は撥水性を示し、洗濯、食器類の洗浄等によつて除去されることがなく、洗浄作業によつて生じる肌荒れを防止することができた。

実施例7 日焼け防止クリーム

前記「KF-393」10部、環状ジメチルポリシロキサン(5量体)40部、スクワラン3部、マイクロクリスタリンワックス1部、シリカ5部、蒸留水40部、クエン酸0.2部およびウロカニン酸1.0部、防腐剤0.3部、香料0.2部を常法により混合し、日焼け防止クリームを製造した。このクリームを石英板に5ミル(mil)のドクターブレードにより塗膜を作成し蒸発分の飛散後と紫外部分光曲線を測定し、同じものを10分

部を常法により混合しヘアークリームを製造した。このクリームを美容スタッフ10名によつてイ、毛髪へのなじみ具合、ロ、セットの程度、ハ、つやの出方、ニ、毛髪の風合い、ホ、もち具合、ヘ、ヘアークリームとしての総合性、の6項目についてテストした。ロ、ハについては市販のヘアークリームと大差なかつたがイ、ニ、ホについては評点が高く明らかに差があつた。特にホについては全員がよいと答えてた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、前記アミノ基含有オルガノポリシロキサンとクエン酸水溶液で調製した油中水型乳化組成物について皮膚上での温度降下の実験を行つた結果を図示したものである。

縦軸：温度(℃)、横軸：時間(秒)

手 続 補 正 書 (自発)

昭和56年 6月 16日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年 特許 願 第134036号
(昭和55年9月25日 出願)

2. 発明の名称

化粧持続性の良い化粧料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ
住 所フリガナ
氏 名(名称) ボーラ化成工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 〒105 東京都港区赤坂1丁目12番6号
富士アネックスビル4階電話(03)508-0295

氏 名 (8081) 井 廻 士 加 藤 朝 道

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補 正 の 対 象

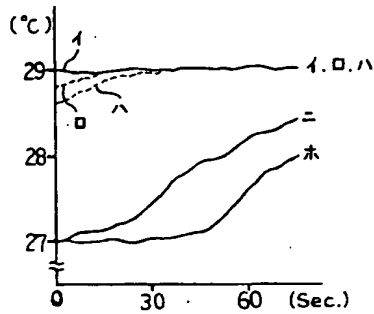
委任状の追完、

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補 正 の 内 容 別紙の通り



オ 1 図



明細書の発明の詳細な説明の欄を次のように補正する。

- (1) 明細書第18頁10行目および同16行目、
「リップスティック」を「アイライナー」に
補正する。
- (2) 同第18頁6行目と7行目の間に「実施例
5 リップスティック」を挿入する。

(以上)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.